

GAS BARRIER FILM AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP8300549
Publication date: 1996-11-19
Inventor: MATSUMOTO SHINICHI; ABE TSUTOMU; OBA MITSURU; IGOTA MASAHARU
Applicant: AJINOMOTO KK; ACE PACKAGE KK
Classification:
- international: *B32B7/02; B32B9/00; B32B15/08; B32B27/36; B65D65/40; B29C55/12; B32B7/02; B32B9/00; B32B15/08; B32B27/36; B65D65/40; B29C55/12; (IPC1-7): B32B9/00; B29C55/12; B32B7/02; B32B15/08; B32B27/36; B65D65/40*
- european:
Application number: JP19950105394 19950428
Priority number(s): JP19950105394 19950428

Report a data error here

Abstract of JP8300549

PURPOSE: To obtain high gas barrier properties by heating a biaxially oriented plastic film at its glass transition point to a melting point, setting the range of a longitudinal shrinkage factor to the specific % of its elongation percentage and shrinkage factor in the heating state for generating the thermal shrinkage, and thereafter cooling it at the glass transition point or lower. **CONSTITUTION:** A gas barrier film is so formed that the film surface of a biaxially oriented plastic film provided with a film having gas barrier properties is brought into contact with an adhesive resin layer, and formed at least of the biaxially oriented plastic film, the film or the adhesive resin layer and a flexible film. A method for manufacturing the same comprises the steps of so heating the biaxially plastic film at the glass transition point to the melting point of the biaxially plastic film resin, suppressing the range of the elongation or shrinkage factor of at least longitudinal (MD) direction to fall within 2% or the elongation percentage and 5% of the elongation or shrinkage factor for the period until it is cooled, and then so cooling it as to become the glass transition point or lower of the biaxially plastic film resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-300549

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
B 2 9 C 55/12		7639-4F	B 2 9 C 55/12	
B 3 2 B 7/02	1 0 5		B 3 2 B 7/02	1 0 5
15/08	1 0 4	7148-4F	15/08	1 0 4 A
27/36			27/36	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-105394

(22) 出願日 平成7年(1995)4月28日

(71) 出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(71) 出願人 000127606

株式会社エースパッケージ

神奈川県川崎市川崎区港町6番1号

(72) 発明者 松本 慎一

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 安部 力

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社生産技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ガスバリア性のある皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムガスバリア性を数倍向上させたフィルム及びこれを得るための新規の製造方法を提供する。

【構成】 ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面が接着樹脂層と接触するように構成された、少なくとも二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜/接着樹脂層/フレキシブルフィルムからなるラミネートフィルムにおいて、二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以上、融点以下の温度で二軸延伸プラスチックフィルムを加熱し、二軸延伸プラスチックフィルムの熱収縮の発生する加熱状態で少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内となし、その後、二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以下の温度で冷却することで得られるガスバリアフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面が接着樹脂層と接触するように構成された、少なくとも二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜/接着樹脂層/フレキシブルフィルムからなるラミネートフィルムにおいて、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以下、融点以下の温度で該二軸延伸プラスチックフィルムを加熱し、該二軸延伸プラスチックフィルムの熱収縮の発生する加熱状態で少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内となし、その後、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以下の温度で冷却することで得られるガスバリアフィルム

【請求項2】ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムにおいて、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以上、融点以下の温度で該二軸延伸プラスチックフィルムを加熱し、該二軸延伸プラスチックフィルムの熱収縮の発生する加熱状態で少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内となし、その後、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以下の温度で冷却することで得られるガスバリアフィルム

【請求項3】ガスバリア性を有する皮膜が金属および/又は無機酸化物の皮膜である請求項1及び2記載のガスバリアフィルム

【請求項4】二軸延伸プラスチックフィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムである請求項1、2及び3記載のガスバリアフィルム

【請求項5】ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム、或いはガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面が接着樹脂層と接触するように構成された、少なくとも二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜/接着樹脂層/フレキシブルフィルムからなるラミネートフィルムにおいて、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以上、融点以下の温度で該二軸延伸プラスチックフィルムを加熱し、熱収縮の発生する加熱状態で該二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内とし、その後、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以下の温度で冷却する事を特徴とするガスバリアフィルムの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリアフィルムおよびガスバリアフィルムの製造方法に関するものであり、食品や医薬品、化成品、電子部品などの包装材料やガスの封緘材料などに利用できる。

【0002】

【従来の技術】ガスバリア性を付与するためにプラスチ

ックフィルムの上にガスバリア性を有する皮膜を設ける事はよく知られている。例えば、ガスバリア性を有する皮膜を設けたものとして、アルミニウムなどの金属や酸化珪素、酸化アルミニウムなどの無機酸化物を物理気相成長法又は化学気相成長法によって蒸着したフィルム

(特公昭53-12953、特開昭59-51051、特開平1-95038、特開平1-202435、特開平3-13328、特開平3-23934、特開平4-251736、特開平3-140457、特開昭62-101428など)、或いは金属や無機酸化物の微粉を混ぜた熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂をプラスチックフィルム上に塗布したフィルム(特開平5-9317など)、珪素やインジウムなど半導体や金属の有機物をプラスチックフィルム上に塗布し、プラスチックが溶融しない程度の比較的低温で加熱することにより無機酸化物皮膜を形成したフィルム

(特開平4-272020)などがあげられる。これらの皮膜を形成する物質は材質的に酸素や水蒸気、二酸化炭素、香り成分等のガス透過性を持たないはずであるが、実際には皮膜層にガスが透過できるような微小な隙間が存在すると言われており、ガスバリア性のない物質で皮膜を設けたフィルムであっても比較的大きなガス透過性を有する。

【0003】また、この様なガスバリア性を有する皮膜を設けたフィルムを皮膜面を内側にして他のフレキシブルフィルムと接着樹脂層を介して接合するラミネートフィルムについても知られている。この様なラミネートフィルムでも、皮膜を設けたフィルムのガスバリア性が完全ではないため、その性質を反映して比較的大きなガス透過性を有する。

【0004】食品や医薬品、化成品、電子部品などのガスバリア性包装材料として使用する場合、内容物品を安定に保ち、保証期間を伸ばすために、非常に高いガスバリア性を有する包装材料が必要となる事があり、上記のガスバリア性では不足となることが多い。例えば、油脂成分を多く含む食品やアミノ酸輸液や重曹輸液などを数年間保存するような場合や保香性を必要とする化粧品、EL等の電子部品がこれにあたる。また封緘材料などでも同様なことがいえる。

【0005】また、アルミニウムなどの金属箔を使用することにより高いガスバリア性が得られることは良く知られていることであるが、中身が見えない、電子レンジ適性がない、包材全体が固くなる、ピンホールが発生しやすくガスバリア性が低下する、環境問題の観点から使用が控えられるなどの問題点がある。

【0006】ところで、ラミネートフィルムの接着樹脂層として変性ポリオレフィン(特公昭60-225、特公昭62-28197)などの熱可塑性接着剤も使用されている。熱可塑性接着剤を使用しアルミ箔など金属フィルム又はシートを他のフィルムと接着する場合、通常はアルミ箔などに適当なアンカーコート剤を塗布した後に熱可塑性樹脂を被接着フィルムとの間にTダイから押出し、冷却ロー

ルで加圧しながらラミネートする。また、変性ポリオレフィン系接着剤などを熱可塑性接着剤として用いる場合、金属フィルム又はシートにアンカーコート剤を塗布しなくとも接着することが出来る。しかし上で述べた通常の押出しラミネートでは非常に低い接着強度しか得られないため、押出しを行う前にアルミ箔等金属フィルム又はシートを変性ポリオレフィンのピカット軟化点以上に昇温しておき押し出しラミネートを行うか、或いは、変性ポリオレフィンからなるフィルムを間に挟むか、又は通常の押出しラミネートで仮接着状態となったラミネートフィルムを作るかした後に、これを変性ポリオレフィンのピカット軟化点以上に加熱することによって初めて高い接着強度が得られる。(特公昭60-28658、特公昭63-8901)さらに、被接着フィルムがポリオレフィンの場合、仮接着したラミネートフィルムのアルミ箔など金属フィルム又はシート側からポリオレフィンの融点以上になるように加熱し、変性ポリオレフィンと共にポリオレフィンフィルムを一旦熔融した後に冷却することで高い接着強度を得ると同時に、落袋強度を上げる事ができる。(特公平1-54191)

【0007】一方、アンカーコート剤を用いずに変性ポリオレフィンを接着樹脂層としてガスバリア性のある皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面を内側にフレキシブルフィルムと接合したラミネートフィルムを得るための製造方法は特に知られていない。アルミ箔と同様に、接合に先立って皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムを変性ポリオレフィンのピカット軟化点以上に昇温させるか、或いは、変性ポリオレフィンからなるフィルムを間に挟んだり、通常の押出しラミネートで仮接着した後に少なくともピカット軟化点以上になるように公知の方法で加熱すると、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂がガラス転移点以上に達した時点で熱収縮を起こしはじめ、皮膜層に歪みが生じてクラックが入り、ガスバリア性が著しく低下すると言う欠点があった。

【0008】こうしたガラス転移点以上での加熱処理によりガスバリア性のある皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムのガスバリア性が低下することは、ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムを用いた包材のレトルト処理後のガスバリア性がレトルト処理前に比べて著しく低下すると言うことなどから良く知られており、変性ポリオレフィンなどの熱可塑性接着剤を接着樹脂層としたラミネートフィルムの場合のみならず、硬化性接着剤を接着樹脂層としたラミネートフィルムやフィルム単独でも同様な理由によりガスバリア性の低下が起こる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はガスバリア性のある皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムがガスバリア性を数倍向上させたフィルム及びこれを得る

ための新規の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる課題を達成すべく種々の研究を行い鋭意検討した結果、ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムが加熱状態で発生する収縮を制御することによりガスバリア性が数段向上することを見だし本発明を完成させた。

【0011】すなわち、本発明はガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面が接着樹脂層と接触するように構成された、少なくとも二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜/接着樹脂層/フレキシブルフィルムからなるラミネートフィルムにおいて、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以上、融点以下の温度で該二軸延伸プラスチックフィルムを加熱し、該二軸延伸プラスチックフィルムの熱収縮の発生する加熱状態で少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内となし、その後、該二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以下の温度で冷却することで得られるガスバリアフィルム及びこれを製造する方法である。

【0012】二軸延伸プラスチックはガラス転移点以上の温度で熱収縮を起こし始める。二軸延伸プラスチックフィルム上にガスバリア性を有する皮膜が設けられている場合、この熱収縮により皮膜にクラックなどが発生し、ガスバリア性を著しく損なう。この様なガスバリア性の低下の抑制は、ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム、或いはガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面が接着樹脂層と接触するように構成された、少なくとも「二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜/接着樹脂層/フレキシブルフィルム」からなるラミネートフィルムを皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムのガラス転移点以上の温度になるように加熱する時、加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を制御する事により達成され、かつ、こうした制御によってガスバリア性が加熱処理する前に比べ数倍向上した。

【0013】市販されている二軸延伸プラスチックフィルムの多くは縦(MD)方向の熱収縮率が横(TD)方向の熱収縮率に比べて数倍～数十倍大きい。このため、加熱から冷却するまでの間、二軸延伸プラスチックフィルムの伸縮率は収縮の大きな縦(MD)方向で少なくとも制御すべきであり、制御する伸縮率の範囲は伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間、さらに望ましくは伸び率0%以内及び収縮率2%以内の間である。横(TD)方向の熱収縮率が大きいときは横方向の伸縮率も同時に制御すべきである。

【0014】加熱から冷却するまでの間、二軸延伸プラスチックフィルムの伸縮率を制御することによりガスバ

リア性が加熱処理する前に比べ数倍向上する正確な理由については不明であるが、ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムが二軸延伸プラスチックのガラス転移点以上に加熱されることにより、皮膜が二軸延伸プラスチック面を動きやすくなり、適当な位置に再配置され、皮膜内にあった微小な隙間が埋まりガスが通りにくくなるという効果が働いていると考えられる。また二軸延伸プラスチックフィルムの若干の収縮は皮膜をしませ、微小な隙間を埋める効果がより促進すると思われる。さらにラミネートフィルムの場合、加熱された状態でしばらく放置した後、あるいは冷却時に加圧することにより、上記の効果と共に軟化した接着樹脂層が隙間を埋め、よりガスバリア性が向上すると言う効果が生じるものと考えられる。

【0015】本発明に於けるガスバリア性を有する皮膜として例えば、アルミニウム、金、銀、白金、パラジウム、スズ、ニッケル、亜鉛、マグネシウム、鉄、銅、クロム、コバルト、チタン、インジウム、ゲルマニウム、タンタルなどの単体、或いは合金からなる金属蒸着皮膜や酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタン、酸化鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ルビジウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化セリウム、珪素アルミ酸化物、珪素マグネシウム酸化物などの単体、或いは混合物、或いは化合物からなる無機酸化物皮膜、アルミニウム窒化物、ホウ素窒化物、珪素窒化物などの単体、或いは混合物、或いは化合物からなる無機窒化物皮膜、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムなどからなる無機フッ化物皮膜、及びこれらの金属や無機酸化物、無機窒化物、無機フッ化物の混合物や化合物からなる皮膜があげられる。これらの皮膜は蒸着したり、これらの物質を含む塗料を塗つけ固化する事により形成される。またこれらの物質の前駆体である有機物を塗り付け、適当な条件で化学反応をさせて無機物化し形成することもできる。これらの皮膜形成方法は組み合わせて行うことも可能である。また、ガスバリア性を有する有機化合物の蒸着皮膜やこの微粉末を含む塗料を塗り付け固化した皮膜などが上げられる。皮膜は単層からなっているとしても良いし、二種類以上の物が積層されても良い。二軸延伸プラスチックフィルムの両面に皮膜を持つ場合、両面がそれぞれ異なる物質の皮膜よりなっているとしても良い。また二軸延伸プラスチックフィルムと皮膜との間の密着を高めるためにこの間に周知のアンダーコート層を設けることもできる。

【0016】ガスバリア性を有する皮膜として好ましくは、アルミニウム蒸着皮膜、酸化珪素蒸着皮膜、酸化アルミニウム蒸着皮膜、珪素アルミニウム酸化物蒸着皮膜などの金属蒸着皮膜及び／又は無機酸化物蒸着皮膜であり、二軸延伸プラスチックの片面又は両面に物理気相成長法及び／又は化学気相成長法などの真空蒸着法により形成される。皮膜が無機酸化物からなる場合、クラック

の発生を抑え、ガスバリア性を確保するため、皮膜の厚さを10〜5000オングストローム以内にすることが望ましい。さらに望ましくは50〜2000オングストローム以内である。

【0017】本発明に於ける二軸延伸プラスチックフィルムのプラスチックとしては例えば、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリアミド（例えば、ナイロン6、ナイロン66、MXD-ナイロン）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネート、ポリフェニルサルファイド、ポリメチルペンテンなどやこれらの物質と他成分とのコポリマーなどが上げられる。また、これらを共押出しした多層フィルムを二軸延伸したものでもよい。これらのプラスチックの二軸延伸法としては二段階自由幅二軸延伸、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸、チューブラー同時二軸延伸などが一般的であり、通常熱収縮を抑えるために熱セットが行われる。ガスバリア性を有する皮膜と二軸延伸プラスチックフィルムとの密着性を高める目的で、二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜を設ける側をあらかじめコロナ処理やブラズマエッチング処理、オゾン処理、UV照射処理、EB照射処理、アンカーコート処理、プライマーコート処理などを施す場合もある。また、本発明の支障とならない範囲で二軸延伸プラスチックフィルムに紫外線吸収剤や酸化防止剤、静電防止剤、染料、顔料、スリッ剤、可塑剤など公知の添加剤を加えることもできる。

【0018】本発明におけるフレキシブルフィルムは加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように制御するのに支障にならないものであれば使用できる。例えば紙、布、不織布、アルミニウムや銅、金などの金属箔、プラスチックフィルム、皮膜を設けたプラスチックフィルムなどが上げられる。

【0019】フレキシブルフィルムとして用いられるプラスチックとしては例えば各種ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、LLDPEなど）、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸エチル共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、エチレンメタクリル酸メチル共重合体、エチレンメタクリル酸共重合体、アイオノマー、ポリスチレン、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、PETGなど）、ポリアミド（例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、MXD-ナイロンなど）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合

体、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリフェニルサルファイド、セロハン、シリコーン樹脂、ブタジエン樹脂、フッ素樹脂（例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど）、ポリイミド（例えば、ポリピロメリットイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなど）、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィドなどやこれらの物質と他の成分とのコポリマーや2種類以上のブレンド品などがあげられる。このフィルムは無延伸であっても良いし、一軸延伸や二軸延伸などを施された物であっても良い。また、本発明の支障とならない範囲で紫外線吸収剤や酸化防止剤、静電防止剤、染料、顔料、スリップ剤、可塑剤、酸素吸収剤、湿気吸収剤など公知の添加剤を加えることもできる。

【0020】フレキシブルフィルムとして皮膜を設けたプラスチックフィルムを用いる場合、その皮膜としては前述した二軸延伸プラスチック上に設けられた皮膜と同じく形成されたガスバリア性を有するものがあげられる他、ポリ塩化ビニリデンやエチレンービニルアルコール共重合体の塗布皮膜や顔料、染料、UV吸収剤、静電防止剤などを含む塗料を塗布し固化した皮膜であっても良い。この皮膜面は皮膜を設けた二軸延伸フィルムと接着樹脂層を介して向かい合う形で積層されても良いし、そうでなくとも良い。またこの皮膜はプラスチックフィルムの片面だけでも良いし、両面に設けられていても良い。さらにプラスチックフィルム面全体ではなく、部分的に設けられていても良い。

【0021】本発明に於ける樹脂接着層としては例えば熱硬化性接着剤（例えばポリウレタン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、水性高分子ーイソシアネート系接着剤、反応アクリル樹脂系接着剤など）、熱可塑性接着剤（例えば変性ポリオレフィン系接着剤、EVA系ホットメルト形接着剤、ポリエステル系ホットメルト形接着剤、ポリスチレン系エストラマー系ホットメルト形接着剤、ポリエステル系エストラマー系ホットメルト形接着剤、ポリウレタン系エストラマー系ホットメルト形接着剤、ポリアミド系ホットメルト形接着剤など）、UV硬化性接着剤（例えば変性アクリル樹脂系接着剤、メタクリル系接着剤、ビニル系接着剤など）、EB硬化性接着剤（変性アクリル樹脂系接着剤、メタクリル系接着剤、ビニル系接着剤）、湿気硬化型接着剤（シアノアクリレート系接着剤）、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン形接着剤、酢酸ビニル共重合樹脂系エマルジョン形接着剤、EVA樹脂系エマルジョン形接着剤、アクリル樹脂系エマルジョン形接着剤、ウレタン樹脂系エマルジョン形接着剤、シリコーンゴムエマルジョン形接着剤、ポリエチレンエマルジョン形接着剤、シリコーン系接着剤、合成ゴム系溶剤形接着剤、合成ゴム系ラテックス形接着剤、感圧性接着剤な

どが上げられる。特にポリウレタン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、水性高分子ーイソシアネート系接着剤、変性ポリオレフィン系接着剤、EVA系ホットメルト形接着剤、ポリエステル系ホットメルト形接着剤、変性アクリル樹脂系接着剤、メタクリル系接着剤、ビニル系接着剤、シリコーン系接着剤などが好ましい。接着樹脂層は単層で用いられても良く、複数層組み合わせても良い。さらに、接着性を高めるために樹脂接着層と皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面との間、或いは接着樹脂層とフレキシブルフィルムとの間に有機チタン系AC剤、ウレタン系AC剤、ポリエチレンイミン系AC剤、ポリブタジエン系AC剤、シリコーン系AC剤などのアンカーコート剤の層を設けていても良い。

【0022】本発明に於けるラミネートフィルムは少なくとも二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜／接着樹脂層／フレキシブルフィルムからなる構成を持っていれば良く、該フィルムを加熱し、加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦（MD）方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑え、加熱後、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂のガラス転移点以下の温度になるように冷却する処理を行うのに支障にならない程度に、このラミネートフィルムの片側或いは両側にさらにフレキシブルフィルムを積層しても良い。また、更なるフレキシブルフィルムの積層は本発明における加熱処理が終わった後にドライラミネートやウェットラミネート、無溶剤ラミネート、押出しラミネート、押出しコートなどの方法で必要に応じ行える。

【0023】本発明に於けるガスバリアフィルムの製造方法は、ガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム、或いはガスバリア性を有する皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面が接着樹脂層と接触するように構成された、少なくとも二軸延伸プラスチックフィルム・皮膜／接着樹脂層／フレキシブルフィルムからなるラミネートフィルムにおいて、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂のガラス転移点以上融点以下の温度になるように該フィルムを加熱し、加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦（MD）方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑え、加熱後、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂のガラス転移点以下の温度になるように冷却する事を特徴とする。

【0024】加熱機構としては例えば熱ロール、赤外線ヒーター、各種加熱炉、直加熱、熱風吹付、高周波誘導加熱などの機構を単独で或いは組み合わせて使用することが出来る。

【0025】冷却方法としては例えば冷却ロール、各種冷却槽、自然冷却などの機構を単独又は組み合わせて使用することが出来る。

【0026】加熱から冷却するまでの間、二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑える機構としては、例えばフィルムを連続的に流す場合には加熱機構と冷却機構を間にし、少なくとも二本の独立駆動するロールを設置し、独立駆動ロールの回転速度を調整し、伸縮率を制御する方法が上げられる。また、二本の駆動ロールはギアなどを介して一つのモーターで駆動することもできる。この場合、回転速度はギア比などを変え調整する。

【0027】以上の機構を簡略に記したものが図1である。独立駆動又はギアなどを介することにより各々の周速が変えられる2本の駆動ロールAとBの間をフィルムが流れ、この間に加熱機構Cで皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂がガラス転移点以上、融点以下になるように加熱され、冷却機構も兼ねた冷却ロールBでガラス転移点以下になるように冷却される。駆動ロールAとBにはそれぞれニップロールD及び/又はEを設けて加圧する事もできる。伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑えるには駆動ロールAの周速に対して駆動ロールBの周速を1.02~0.95倍にする。駆動ロールAを熱ロールにし加熱機構を兼ねることも出来る。また、駆動ロールBは通常のロールとし、Bに行く前に冷却槽などの冷却機構を設置することもできる。伸縮率や加熱、冷却などの微調整を行うため、駆動ロールAとBの間にはさらに数本の駆動ロールを設置する事が出来き、適宜ニップロールを設け加圧して良い。但し、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムを皮膜面が剥きだしのままフィルムを流す場合には皮膜を傷つけないために駆動ロールAとBに皮膜側が接しないようにセッティングする事が望ましく、ニップロールはかけないことが望ましい。

【0028】この他、テンター法により縦(MD)方向及び/又は横(TD)方向の伸縮率を調整することが出来る。さらにパッチ式でもフィルムの両端又は四方を挟み伸縮率を調整しながら加熱し、冷却することが出来る。

【0029】加熱温度と時間及び冷却温度と時間に関してはフィルムの種類や生産性を考慮して最適になるように調節する。本発明でガスバリア性を向上させるには加熱により二軸延伸プラスチックフィルムの到達温度がガラス転位点以上、融点以下とすることが必要である。しかしながらガラス転位点+40℃未満の温度ではガスバリア性を向上させる皮膜面での皮膜粒子の再配置がなかなか進まないためかガスバリア性の向上のために長時間が必要である。例えば珪素酸化物を蒸着した二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)を珪素酸化物フィルムを内側にウレタン系の接着剤でキャストポリプロピレン(CPP)と貼合し、60℃、4日間エージングしたラミネートフィルムを伸縮率0%に抑えた状態で100℃で加熱した場合、透湿度を30%減少

させるために5-10日間必要であった。本発明の製造方法で所期のガスバリア性を持つラミネートフィルムを得るための所要時間は該フィルム加熱温度が高い程短い。従って、生産性を考慮し、数分以内にガスバリア性を数倍向上させるために、加熱による二軸延伸プラスチックフィルムの到達温度はガラス転位点+40℃以上、融点以下となること、さらに好ましくはガラス転位点+70℃以上、融点以下とすることが望ましい。

【0030】特に、本発明において接着樹脂層に熱可塑性接着剤、例えば変性ポリオレフィンを使用する場合の製造方法であるが、変性ポリオレフィンを皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムの皮膜面を内側にしてフレキシブルフィルムとの間にTダイから押出し、冷却ロールで加圧しながらラミネートする。このために以下の2つの方法を代表として上げる事が出来る。

【0031】1つの方法はラミネートする前にあらかじめ皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルムをガラス転移点以上融点以下であると同時に変性ポリオレフィンのピカット軟化点以上になるように該二軸延伸フィルムを加熱し、加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑え、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂のガラス転移点以下であると同時に熱可塑性樹脂接着剤のピカット軟化点以下となるように冷却する。

【0032】もう1つの方法は、押出しラミネートにより仮接着した後、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂がガラス転移点以上融点以下になると同時に接着樹脂層がピカット軟化点以上になるようにラミネートフィルムを加熱し、加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑え、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂のガラス転移点以下であると同時に熱可塑性樹脂接着剤のピカット軟化点以下となるように冷却する。また加熱後から冷却時にかけ少なくとも1度は加圧する事が望ましい。どちらの方法においてもフレキシブルフィルムは接着樹脂層とともに共押出により積層する事が出来、押出しラミネートにより積層する事も出来る。

【0033】この他、変性ポリオレフィンでフィルムを作り、これを皮膜を設けた二軸延伸プラスチックとフレキシブルフィルムの上に皮膜が内側になるように挟んだ状態で、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂がガラス転移点以上融点以下になると同時に接着樹脂層がピカット軟化点以上になるようにラミネートフィルムを加熱し、加熱から冷却するまでの間二軸延伸プラスチックフィルムの少なくとも縦(MD)方向の伸縮率の範囲を伸び率2%以内及び収縮率5%以内の間に入るように抑え、皮膜を設けた二軸延伸プラスチックフィルム樹脂のガラス転移点以下であると同時に熱可塑性樹脂接着剤の

ピカット軟化点以下となるように冷却する事により積層する事も出来る。この時も加熱後から冷却時にかけ少なくとも1度は加圧する事が望ましい。

【0034】以上の方法により、加熱処理前と比較し、二軸延伸プラスチックフィルムの熱収縮に伴うクラック発生などによるガスバリア性の低下などは見られず、さらにはガスバリア性が数倍向上する。

【0035】以上に説明したように、本発明では加熱処理を行うわけだが、この加熱処理によって、積層したフレキシブルフィルムも熔融するような場合、フレキシブルフィルムの材質がポリプロピレンや高密度ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテンのような高い結晶性を示す樹脂であって、包材に透明性が要求されるならば、冷却時の白濁化を抑えるために、結晶粒径がサブミクロン以下のオーダーとなるように急冷する事が望ましい。

【0036】

【作用】本発明により得らるガスバリアフィルムは気体や揮発性物質からの気化物質などの透過性が非常に小さいので、例えば酸化や湿気、匂いの移行を嫌う食品、医薬品、化成品などの包材として使用できる。また酸化や湿気を嫌う電気部品の包材として使用できる。このほか気体の封緘材料や揮発性物質の蒸発を抑える封緘材料としても使用できる。本発明に於けるガスバリアフィルムはバリア性が非常に高いので、包んだ物を保持しうる時間が長くなり、保証期間が大幅に伸びる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例中、酸化珪素蒸着皮膜を設けた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12 μ m）は東洋インキ製造株式会社製の商品名「GT1000R」又は尾池工業株式会社の「MOS-TB」を、また酸化アルミニウム蒸着皮膜を設けた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12 μ m）は東洋メタライジング株式会社製の商品名「VM-PET1011HG」を、アルミニウム蒸着皮膜を設けた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12 μ m）は東洋メタライジング株式会社製の商品名「VM-PET1310」をもちいた。フィルムの伸縮率は加熱処理前に縦（MD）方向に2m毎に印を付け、加熱処理後の印の間の長さと比較することにより算出した。加熱処理時及び冷却時のフィルム温度は放射温度計（タスコジャパン（株）製、THI-500）を用い測定した。酸素透過度はモコン法により20℃、相対湿度100%の条件で測定した。透湿度はカップ法により40℃、相対湿度差90%の条件で測定した。なお、PETのガラス転移点は約70℃、融点は約260℃である。

【0038】

【実施例1】VM-PET1011HGを酸化アルミニウム面を内側にしてCPPフィルム（60 μ ）との間に酸化アルミニウム面に近い方から順に変性ポリプロピレン（3 μ ：昭和電工株式会社製アドテックER353LA）とポリプロピレン樹脂（12 μ ）を共押出し、ラミネートした。これをVM-PET1011HGのPET面側より230℃の熱ロールに1.5秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24℃の冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。この熱処理によりCPPフィルムも熔融状態となっている事が視認され、熱ロールより出た直後の温度は186℃であった。また冷却ロールを出た直後の温度は32℃であった。熱処理後の縦方向の収縮率は1.4%であった。熱処理前の酸素透過度は1.8ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は0.6ml/m²・D・atmであった。

【0039】

【実施例2】二枚のVM-PET1011HGを酸化アルミニウム面を内側にして間に変性ポリエチレン（4 μ ：昭和電工株式会社製アドテックER523L）を押し、ラミネートした。これを一方のPET面側より190℃の熱ロールに3.2秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24℃の冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。熱ロールより出た直後の温度は183℃であり、冷却ロールを出た直後の温度は28℃であった。熱処理後の縦方向の収縮率は0.5%であった。熱処理前の酸素透過度は1.2ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は0.3ml/m²・D・atmであった。

【0040】

【実施例3】VM-PET1310をアルミニウム蒸着面を内側にしてCPPフィルム（60 μ ）との間にアルミニウム蒸着面に近い方から順に変性ポリプロピレン（3 μ ：昭和電工株式会社製アドテックER353LA）とポリプロピレン樹脂（12 μ ）を共押出し、ラミネートした。これをVM-PET1310のPET面側より250℃の熱ロールに0.9秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24℃の冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。この熱処理によりCPPフィルムも熔融状態となっている事が視認され、熱ロールより出た直後の温度は192℃であった。また冷却ロールを出た直後の温度は34℃であった。熱処理後の縦方向の収縮率は0.5%であった。熱処理前の酸素透過度は2.3ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は0.4ml/m²・D・atmであった。

【0041】

【実施例4】GT1000Rを酸化珪素蒸着面を内側にしてCPP（60 μ ）とウレタン系接着剤（東洋モートン株式会社製AD810）を用いてドライラミネートした。エージングは60℃、4日間行った。これを独立駆動する二本のロール（前ロールは温度コントロールを行っていない駆動ロール、後ろロールは24℃の冷却ロー

ル)の間にゆっくり流しながら、このロール間に設置した170°Cの加熱炉中で10分間加熱し、その後冷却ロールにて冷却した。加熱炉より出た直後の温度は169°Cであり、冷却ロールを出た直後の温度は24°Cであった。熱処理後の縦方向の収縮率は0.8%であった。熱処理前の透湿度は1.5g/m²・D、熱処理後の透湿度は0.6g/m²・Dであった。

【0042】

【実施例5】MOS-TBを酸化珪素蒸着面がロールに触れないように二本のロール(前ロールは温度コントロールを行っていない駆動ロール、後ろロールは24°Cの冷却ロール)間に通し、ゆっくり流しながら、このロール間に設置した210°Cの加熱炉中で2分間加熱し、その後冷却ロールにて冷却した。加熱炉より出た直後の温度は205°Cであり、冷却ロールを出た直後の温度は24°Cであった。熱処理後の縦方向の収縮率は1.2%であった。熱処理前の酸素透過度は2.8ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は1.2ml/m²・D・atmであった。

【0043】

【比較例1】VM-PET1011HGを酸化アルミニウム面を内側にし、CPPフィルム(60μとの間に酸化アルミニウム面に近い方から順に変性ポリプロピレン(3μ:昭和電工株式会社製アドテックER353LA)とポリプロピレン樹脂(12μ)を共押し出し、ラミネートした。これをVM-PET1011HGのPET面側より230°Cの熱ロールに1.5秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24°Cの冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。この熱処理によりCPPフィルムも熔融状態となっている事が視認され、熱ロールより出た直後の温度は186°Cであった。また冷却ロールを出た直後の温度は32°Cであった。熱処理後の縦方向の伸び率は2.5%であった。熱処理前の酸素透過度は1.8ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は4.2ml/m²・D・atmであった。

【0044】

【比較例2】VM-PET1011HGを酸化アルミニウム面を内側にし、CPPフィルム(60μとの間に酸化アルミニウム面に近い方から順に変性ポリプロピレン(3μ:昭和電工株式会社製アドテックER353LA)とポリプロピレン樹脂(12μ)を共押し出し、ラミネートした。これをVM-PET1011HGのPET面側より230°Cの熱ロールに1.5秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24°Cの冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。この熱処理によりCPPフィルムも熔融状態となっている事が視認され、熱ロールより出た直後の温度は186°Cであった。また冷却ロールを出た直後の温度は32°Cであった。熱処理後の縦方向の収縮率は6.4%であった。熱処理前の酸素透過度は1.8ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は3.8ml/m²・D・atmであった。

【0045】

【比較例3】VM-PET1310をアルミニウム蒸着面を内側にし、CPPフィルム(60μとの間にアルミニウム蒸着面に近い方から順に変性ポリプロピレン(3μ:昭和電工株式会社製アドテックER353LA)とポリプロピレン樹脂(12μ)を共押し出し、ラミネートした。これをVM-PET1310のPET面側より250°Cの熱ロールに0.9秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24°Cの冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。この熱処理によりCPPフィルムも熔融状態となっている事が視認され、熱ロールより出た直後の温度は192°Cであった。また冷却ロールを出た直後の温度は34°Cであった。熱処理後の縦方向の伸び率は3.1%であった。熱処理前の酸素透過度は2.3ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は4.8ml/m²・D・atmであった。

【0046】

【比較例4】VM-PET1310をアルミニウム蒸着面を内側にし、CPPフィルム(60μとの間にアルミニウム蒸着面に近い方から順に変性ポリプロピレン(3μ:昭和電工株式会社製アドテックER353LA)とポリプロピレン樹脂(12μ)を共押し出し、ラミネートした。これをVM-PET1310のPET面側より250°Cの熱ロールに0.9秒間接触させ、その後ニップロールを設置した24°Cの冷却ロールで加圧し、冷却した。この熱ロールと冷却ロールは独立に駆動する。この熱処理によりCPPフィルムも熔融状態となっている事が視認され、熱ロールより出た直後の温度は192°Cであった。また冷却ロールを出た直後の温度は34°Cであった。熱処理後の縦方向の収縮率は7.2%であった。熱処理前の酸素透過度は2.3ml/m²・D・atm、熱処理後の酸素透過度は5.1ml/m²・D・atmであった。

【0047】

【比較例5】GT1000Rを酸化珪素蒸着面を内側にし、CPP(60μ)とウレタン系接着剤(東洋モートン株式会社製AD810)を用いてドライラミネートした。エージングは60°C、4日間行った。これを独立駆動する二本のロール(前ロールは温度コントロールを行っていない駆動ロール、後ろロールは24°Cの冷却ロール)の間に、ゆっくり流しながら、このロール間に設置した170°Cの加熱炉中で10分間加熱し、その後冷却ロールにて冷却した。加熱炉より出た直後の温度は169°Cであり、冷却ロールを出た直後の温度は24°Cであった。熱処理後の縦方向の伸び率は3.2%であった。熱処理前の透湿度は1.5g/m²・D、熱処理後の透湿度は4.3g/m²・Dであった。

【0048】

【比較例6】MOS-TBを酸化珪素蒸着面がロールに触れないように二本のロール(前ロールは温度コントロールを行っていない駆動ロール、後ろロールは24°Cの冷

却ロール)間に通し、ゆっくり流しながら、このロール間に設置した210℃の加熱炉中で2分間加熱し、その後冷却ロールにて冷却した。加熱炉より出た直後の温度は205℃であり、冷却ロールを出た直後の温度は24℃であった。熱処理後の縦方向の収縮率は6.7%であった。熱処理前の酸素透過度は $2.8\text{ml/m}^2\cdot\text{D}\cdot\text{atm}$ 、熱処理後の酸素透過度は $4.5\text{ml/m}^2\cdot\text{D}\cdot\text{atm}$ であった。

【0049】

【本発明の効果】本発明におけるガスバリアフィルムは酸素、窒素、二酸化炭素、水蒸気、ヘリウム、アルゴンなどの気体や芳香や悪臭などの匂いのもととなる気化物質、様々な揮発性物質からの気化物質などの透過性が非常に小さいので、例えば酸化や湿気、匂いの移行を嫌う食品、医療用原末やアミノ酸輸液、重曹輸液、脂肪輸液、ビタミン輸液、血漿輸液、糖輸液などの液剤、錠剤、散剤、顆粒剤、カプセル剤、経被吸収剤などの医薬品、化粧品などの化成品などの包材として使用できる。また酸化や湿気を嫌うELなどの電気部品の包材として使用できる。このほか風船や殺菌ガス、ガス採集袋な*

* どの気体の封緘材料としても使用できる。また食品や飲料などの香りや炭酸、殺菌剤、芳香剤、香水、アルコール燃料、歯磨、洗剤、シャンプー、リンスなどに含まれる揮発性物質の蒸発を抑える封緘材料としても使用できる。本発明に於けるガスバリアフィルムはバリア性が非常に高いので包んだ物を保持しうる時間が長くなり、保証期間が大幅に伸びる。

【0050】本発明により得らるガスバリアフィルムはフィルム構成に応じて常温やボイル、レトルト用途に使用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う製造方法の概略を示す。

【符号の説明】

- A 駆動ロール
- B 駆動ロール兼冷却ロール
- C 加熱機構
- D ニップロール
- E ニップロール

【図1】

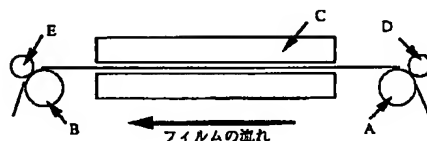


図1

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 6 5 D 65/40

識別記号

庁内整理番号

F I

B 6 5 D 65/40

技術表示箇所

A

(72)発明者 大場 満

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 伊吾田 正治

神奈川県川崎市川崎区港町6-1 株式会社エースパッケージ内